

(51) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

(52) DEUTSCHES PATENTAMT



(Deutsche Kl.: 39 b5, 20/30)

(53)

Offenlegungsschrift 1595 669

(10) Aktenzeichen: P 15 95 669.1 (F 49974)

(11) Anmeldetag: 18. August 1966

(21) Offenlegungstag: 30. Juli 1970

(22)

(23)

(24)

Ausstellungsriorität: —

(30) Unionspriorität
(32) Datum: —
(33) Land: —
(31) Aktenzeichen: —

(54) Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von elastischen, geblockten Polyätheramiden und Polyesteramiden

(61) Zusatz zu: —

(62) Ausscheidung aus: —

(71) Anmelder: Farbwerke Hoechst AG, vorm. Meister Lucius & Brüning,
6000 Frankfurt

Vertreter: —

(72) Als Erfinder benannt: Rupp, Dr. Walter, 6231 Niederhofheim;
Beermann, Dr. Claus, 6078 Neu-Isenburg;
Höroldt, Dr. Ernst, 6233 Kelkheim

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 3. 7. 1969

ORIGINAL INSPECTED



FARBWERKE HOECHST AG.
normalerweise: Meister, Fries, & Brüning

1595669

Nachträgliche Änderungen

Frankfurt (M)-Hoechst

Anlage I

15. August 1966
Dr.Rr/Sch

zur Patentanmeldung Fw 5131

"Verfahren zur Herstellung von elastischen, geblockten Polyätheramiden und Polyesteramiden"

Die Darstellung von Polyätheramiden und Polyesteramiden ist bekannt. Die Darstellung von Polyesteramiden erfolgt z. B. durch Einkondensieren von Aminoalkoholen, Diaminen, amidgruppenhaltigen Dicarbonsäuren oder Oxycarbonsäuren in Polyester bei erhöhter Temperatur und in Gegenwart von Katalysatoren. Polyesteramide können weiterhin hergestellt werden aus Polycarbonsäureanhydriden und cyclischen Urethanen, aus Dicarbonsäurechloriden, Glykolen und Diaminen, oder aus N,N'-Acyl-bis-β-lactamen und Glykolen oder Bisphenolen.

Alle bisher bekannten Polyätheramide und Polyesteramide besitzen lediglich Mischeigenschaften der reinen Polyäther bzw. Polyester und der reinen Polyamide, weil die Amid- und die Äther- bzw. Esterfunktionen innerhalb der Kettenmoleküle statistisch verteilt sind. Auch in den Fällen, in denen z. B. amidgruppenhaltige Dicarbonsäuren zur Polykondensation eingesetzt werden, erhält man infolge von Umesterung und Uramidierung unter den Bedingungen der Polyesterkondensation nur Polymere mit statistischer Verteilung der Ester- und Amidfunktionen. Aber selbst unter Bedingungen, welche Umesterung und Uramidierung ausschließen, erhält man aus solchen amid-

BAD ORIGINAL

- 2 -
gruppenhaltigen Komponenten - alle bisher beschriebenen Produkte enthalten maximal zwei Amidgruppen - keine Produkte mit neuen Eigenschaften, da die eingesetzten Komponenten einfach zu kurz sind, um sich als Blöcke im Molekülverband bemerkbar zu machen.

Aus der Polyurethanchemie ist jedoch bekannt, daß geblockte Polyester- und Polyätherurethanharstoffe gegenüber den statistischen Copolymerisaten neue, wertvolle Eigenschaften zeigen. Diese geblockten Copolymerivate, Elastomere des so genannten Spandex-Typs sind thermofixierbare, elastische Produkte, die in ihren Eigenschaften dem konventionellen Gummi in vielen Fällen überlegen sind. Ihre Herstellung wird z. B. in den US-Patenten 2 929 804 und 2 957 852 beschrieben. In den US-Patenten 2 957 852 und 2 813 776 ist u. a. auch die Herstellung von Polyestern und Polyglykolen mit endständigen Carbonsäurechloridgruppen beschrieben.

Es wurde nun gefunden, daß man elastomere, geblockte Polyäther- und Polyesteramide in Lösung oder in Substanz herstellen kann, wenn man Polyäther- und/oder Polyesterdicarbon- oder -disulfonsäurehalogenide mit durchschnittlichen Molekulargewichten zwischen 500 und 5000 und Erweichungspunkten unter 60°C, gegebenenfalls im Gemisch mit bis zu 400 Mol %, bezogen auf die Menge der Polyäther- und/oder Polyesterdicarbon- oder -disulfonsäurehalogenide, an, einfachen Dicarbonsäurehalogeniden, mit Oligoamiden mit einem Molekulargewicht von mindestens 230, welche endständige acylierbare Gruppen tragen, in einer Menge zwischen 10 und 50 Gew. %, bezogen auf die Gesamtmenge der Elastomerausgangsstoffe, in Gegenwart säurebindender Substanzen umgesetzt.

Die gemäß dem Verfahren der Erfindung verwendeten Polyäther- und Polyesterdicarbon- und -disulfonsäurehalogenide mit durchschnittlichen Molekulargewichten zwischen 500 und 5000 können

nach bekannten Methoden folgendermaßen erhalten werden (die sich auf die Darstellung der Disulfonsäurehalogenide beziehenden Verbindungen stehen in eckigen Klammern):

- a) durch Umsetzung von Polyäthern oder Polyestern, welche endständige Hydroxylgruppen tragen, mit mindestens 2 Mol Dicarbonsäure- Disulfonsäure-

- halogenid oder Phosgen oder mit
 1 - 2 Mol Dicarbonsäure-/Disulfonsäure-7 halogenid
 oder Phosgen , wenn gleichzeitig
 eine Kettenverlängerung stattfinden soll,
 b) durch Umsetzung von Polyäthern oder Polyester, welche endständige Carboxyl-/Sulfonsäure-7 gruppen tragen, mit halogenierenden Verbindungen wie Phosgen, Thionylchlorid, Phosphoroxychlorid, Phosphorpentachlorid, Phosphortrichlorid oder mit den entsprechenden Bromiden.

Für die Herstellung der Polyätherdicarbon- und -disulfonsäurehalogenide geeignete Polyäther sind z. B. Polyäthylenoxidglykol, Polypropylenoxidglykol, Polytetramethylenoxidglykol, Polypentamethylenoxidglykol, Polyhexamethylenoxidglykol, Polydecamethylenoxidglykol, Polyisobutyleneoxidglykol, Poly-1,2-butylenoxidglykol, Mischpolyäther aus Äthyleneoxid und Tetrahydrofuran, aus Propylenoxid und Tetrahydrofuran oder aus Tetrahydrofuran oder Propylenoxid und Glycidyläthern, Glycidsäureestern oder Epichlorhydrin, Bis-carboxymethylderivate von Poly-alkylenoxiden wie HOOC-CH₂(OCH₂CH₂CH₂CH₂)_xOCH₂COOH, Formale, wie man sie z. B. aus Hexamethylenglykol oder Pentamethylenglykol mit Formaldehyd erhält. Einige Kettenglieder in den Polyäthern oder Copolyäthern können auch aromatische oder cycloaliphatische Reste sein; so kann man beispielsweise p-Xylylenbromid im alkalischen Medium mit Polytetramethylenoxidglykol zu Polyäthern umsetzen, welche einen oder mehrere Xylylen-Reste in der Kette haben. Die Sauerstoffatome der Polyäther können zum Teil durch Schwefelatome ersetzt sein. Ein Makroglykol dieses Typs kann man z. B. durch Wasserabspaltung aus einem Gemisch von 1,4-Butandiol und Hydroxyäthylthioäther erhalten.

Für die Herstellung der Polyesterdicarbon- und -disulfonsäurehalogenide geeignete Polyester können z. B. aus folgenden Säuren und Diolen aufgebaut sein: Kohlensäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Pimelinsäure, Diglykolsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Hexahydroterephthalsäure, Thiodibuttersäure, Äthylenglykol, Di-, Tri-, Polyäthylenglykol, 1,2- und 1,3-Propandiol, 1,4-, 2,3- und 1,3-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, 1,12-Octadecandiol, 2,2-Dimethyl-propandiol-(1,3), Glycerinmono-

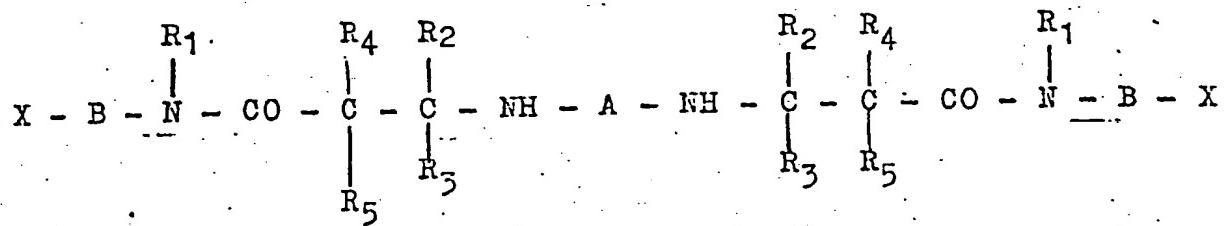
methyläther, N-Bis-(β-hydroxy-äthyl)-anilin, Cyclohexylen-glykol.

Da bei den geforderten Molekulargewichten von 500 bis 5000 die Erweichungspunkte der Kondensate unter 60°C liegen sollen, werden vorzugsweise Mischpolyester verwendet, z. B. aus Adipinsäure, Äthylenglykol und 1,3-Butandiol, aus Adipinsäure, Phthalsäure und Äthylenglykol oder aus Terephthalsäure, Äthylen-glykol und Polyäthyleneoxidglykol.

Zur Umsetzung von Polyäthern oder Polyester, welche endständige Hydroxylgruppen enthalten, mit Säurehalogeniden können z. B. die Säurehalogenide folgender Säuren eingesetzt werden: Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Hexahydroterephthalsäure, 4,4'-Diphenylmethandicarbonsäure, 1,2-Äthandisulfonsäure, 1,6-Hexandisulfonsäure, 1,5-Naphthalindisulfonsäure, 1,3-Benzoldisulfonsäure, 1,4-Benzoldisulfonsäure.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Oligo-amide mit endständigen acylierbaren Gruppen werden vorzugsweise aus N,N'-Acyl-bis-lactamen und bisacylierbaren Verbindungen, deren eine acylierbare Gruppe eine primäre oder sekundäre Aminogruppe ist, durch Umamidierung erhalten.

Bei Verwendung von N,N'-Acyl-bis-β-lactamen als N,N'-Acyl-bis-lactame verläuft die Umamidierung infolge der Spannung im Vierring weitgehend in einer Richtung. Man erhält so bisacylierbare Oligoamide der folgenden allgemeinen Formel:



Darin bedeutet A den Rest einer Dicarbon- oder Disulfonsäure, z. B. der Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Hexahydroterephthalsäure, 4,4'-Diphenylmethandicarbonsäure, 1,2-Äthandisulfonsäure, 1,6-Hexandisulfonsäure, 1,5-Naphthalindisulfonsäure, 1,3-Benzoldisulfonsäure, 1,4-Benzoldisulfonsäure usw., aber auch einer solchen Dicarbon- oder Disulfonsäure, welche bereits Amid-, Ester-, Äther- oder

5

Sulfongruppen enthält, z. B. der N,N'-Adipoyl-bis-p-amino-benzoësäure, 4-Carboxyphenyl-oxamidsäure, N,N'-Terephthaloyl-bis- ξ -aminocapronsäure, Äthylendiamin-N,N'-diadipinsäure, N,N'-Di-p-carboxybenzoyl-hexamethylendiamin, N,N'-Di- ξ -carboxyvaleroyl-piperazin, N,N'-p-Xylylendiamin-dioxalsäure, Diglykolsäure, 4,4'-Diphenylätherdicarbonsäure, Bis-(4-carboxyphenyl)-sulfon usw. R₁

X - B - N - bedeutet den Rest einer bis-acylierbaren Verbindung, deren eine acylierbare Gruppe eine primäre oder sekundäre Amino-gruppe - N_H^{R₁}, deren zweite acylierbare Gruppe X gleich NH-R, OH, SH, SO₂NH-R sein kann, wobei R₁ und R einen Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylrest oder Wasserstoff bedeuten.

Geeignete bis-acylierbare Verbindungen dieser Art sind z. B. Äthylendiamin, Tetramethylendiamin, Hexamethylendiamin, N-Methyl-äthylendiamin, N,N'-Dimethyläthylendiamin, N-n-Propyl-

propylendiamin-(1,3), 4-Aminobenzylamin, 3-Aminobenzylamin, p-Xylylendiamin, β -(4-Aminophenyl)-äthylamin, δ -(3-Aminophenyl))-propylamin, m-Phenylendiamin, p-Phenylendiamin, 2,4-Toluylendiamin, Benzidin, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diaminodi-benzyl, Diphenylin, 2,6-Diaminonaphthalin, Piperazin, 3,3'-Dichlor-4,4'-diaminodiphenyl, 3,3'-Dimethoxy-4,4'-diaminodi-phenyl;

Äthanolamin, 1-Amino-propanol-(2), 4-Hydroxybenzylamin, 4-Amino-benzylalkohol, 1-Aminomethyl-2-naphthol, 4-Aminomethyl-benzylalkohol, 4-Aminomethylcyclohexyl-methanol, m- und p-Amino-phenol, m- und p-Aminothiophenol, Cysteamin, 4-Aminomethylbenzolsulfonamid, ferner Verbindungen, welche bereits Amid-, Ester-, Äther- oder Sulfongruppen enthalten, z. B. Glykolsäure-

(2-aminoäthyl)-amid, Äthylendiamin-N,N'-dioxalsäure-dihydrazid, Äthylendiamin-N,N'-dioxalsäure-bis-(2-aminoäthylamid), 4,4'-Diaminodiphenyläther, 4,4'-Diaminodiphenylsulfon, Glycinhydrazid, N-[4-Aminobenzoyl]-p-phenylendiamin, 4-Aminobenzoësäure-(4'-amino-phenylester) und schließlich Verbindungen, in denen gar kein B vorhanden ist, z. B. Hydrazin, Methylhydrazin, Diäthylhydrazin und Hydroxylamin.

Die Reste R₁ bis R₅ bedeuten Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkylreste oder Wasserstoff

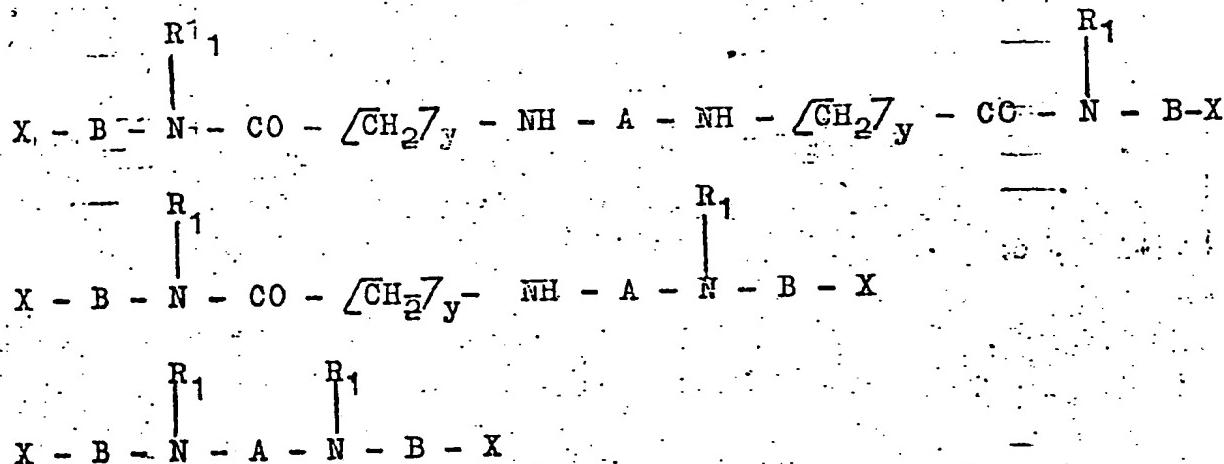
009831/1614

BAD ORIGINAL

- 6 -

$R_2 + R_4$ bzw. $R_3 + R_5$ können zusammen auch Bestandteil eines aliphatischen gesättigten oder ungesättigten Ringes sein.

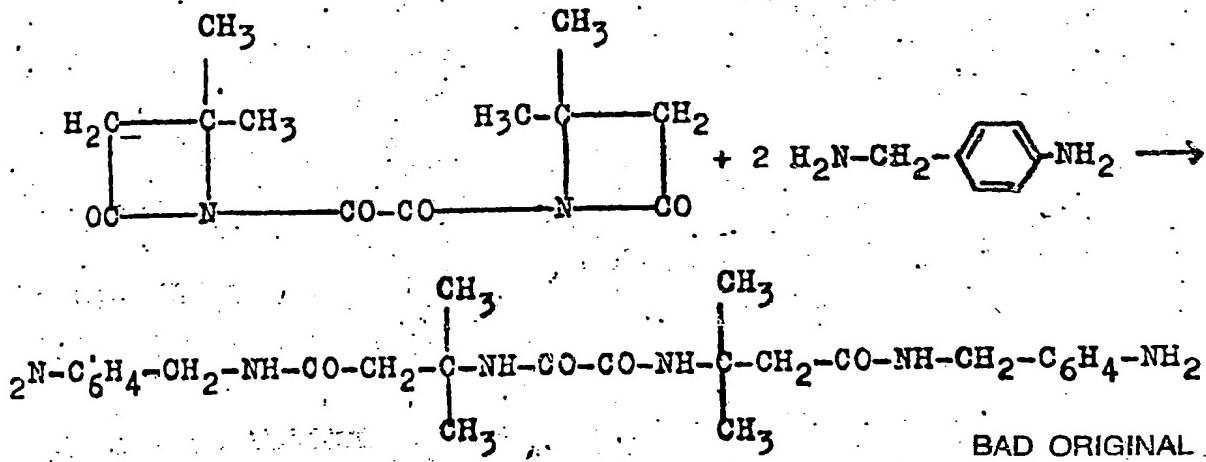
Die Umamidierung von N,N' -Acyl-bis-lactamen höherer Ringgliederzahl ergibt ein Gemisch von drei Verbindungen folgender allgemeiner Formeln:



Darin haben A und $X - B - N -$ die bereits angegebene Bedeutung. y kann alle ganzen Zahlenwerte von 3 bis 10 annehmen.

Die Verbindungen werden nicht getrennt, das Gemisch kann als solches zum Aufbau von Blockcopolymersaten verwendet werden.

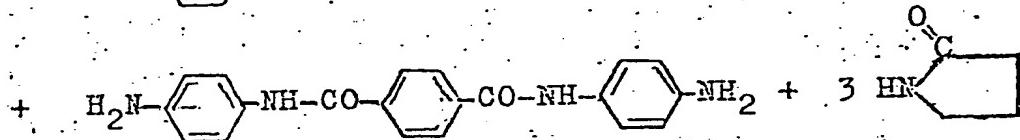
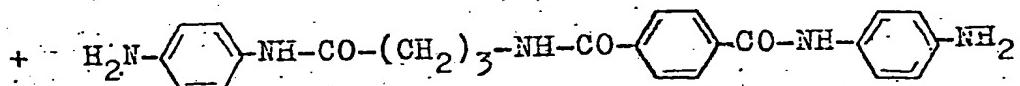
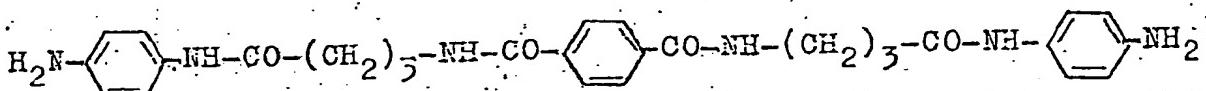
Die Herstellung von bisacylierbaren Oligoamiden durch Umamidierung von N,N' -Acyl-bis-N-lactamen ist bereits in den französischen Patenten 1 1437 020 und 1 437 021 zur Erläuterung sei die Umsetzung von N,N' -Oxalyl-bis-(4,4-dimethylazetidin-2-on) mit p-Aminobenzylamin:



BAD ORIGINAL

1595669

und die Umsetzung von N,N'-Terephthaloyl-bis-pyrrolidon-2 mit p-Phenyldiamin angegeben:



Der vorzugsweise Einsatz von Derivaten der N,N'-Acyl-bis-β-lactame (Darstellung nach DAS 1186065) zur Synthese der Blockcopolymere(ester)amide ist außer durch die Eindeutigkeit der Reaktion und die damit verbundenen höheren Ausbeuten, durch die hohen Schmelzpunkte der Reaktionsprodukte begründet.

Hohe Schmelzpunkte der Oligoamide sind erwünscht, wenn man elastomere Blockcopolymere(ester)amide für textile Zwecke haben will. Die Erweichungspunkte der Elastomeren sollten nicht unter 150°C liegen. Die Reaktion der Polyäther- und/oder Polyesterdicarbon- oder-disulfonsäurehalogenide mit Oligoamiden, welche endständige acylierbare Gruppen tragen, erfolgt nach den für Acylierungen in Gegenwart säurebindender Substanzen üblichen Vorschriften. Als säurebindende Mittel können Pyridin, Dimethylanilin, Triethylamin, Natriumhydroxid, Natriumcarbonat u. a. eingesetzt werden.

Die Reaktion kann mit oder ohne Lösungsmittel ausgeführt werden. Bei Verwendung von Lösungsmitteln kommen vorzugsweise solche zur Anwendung, die das Blockcopolymerisat lösen oder zumindest anquellen, z. B. Chlorbenzol, Dioxan, Acetonitril, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Phosphorsäure-tris-dimethylamid, N-Methylpyrrolidon oder Gemische dieser Lösungsmittel.

ORIGINAL INSPECTED

Die Temperatur, bei der diese Reaktion durchgeführt wird, wird verhältnismäßig niedrig gehalten, um Umacylierungen sicher zu

1595669

vorzugsweise zwischen 0° und + 30°C gearbeitet.

Um zu hochelastischen Produkten zu gelangen, muß ein optimales Verhältnis zwischen Polyäther- bzw. Polyesteranteil und Oligoamidanteil eingehalten werden. Der Oligoamidanteil soll je nach Art der eingesetzten Verbindungen zwischen 10 und 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Elastomer-Ausgangsstoffe, betragen. Bei Oligoamidkomponenten mit niedrigem Molekulargewicht wird dieses Verhältnis bei einem Einsatz im Molverhältnis 1 : 1 meist nicht erreicht.

Ein einfaches Verfahren, zu höheren Oligoamidanteilen zu gelangen, ist der Zusatz von einfachen Dicarbonsäurehalogeniden zu den Polyäther- bzw. Polyesterdicarbonsäurehalogeniden und anschließende Umsetzung mit einem erhöhten Oligoamidzusatz.

Gerade dann, wenn die Polyäther- bzw. Polyesterdicarbonsäurehalogenide aus Polyäthern oder Polyestern mit endständigen Hydroxylgruppen durch Umsetzung mit Dicarbonsäurehalogeniden hergestellt werden, ist es günstig, gleich einen Überschuß, d. h. entsprechend mehr als zwei Mol Dicarbonsäurehalogenid einzusetzen, da dadurch gleichzeitig eine Kettenverlängerung des Polyäthers oder Polyesters durch zweimalige Reaktion am gleichen Dicarbonsäurehalogenid weitgehend unterdrückt wird.

Aus dem gleichen Grund wird der hydroxylendgruppenhaltige Polyäther oder Polyester zusammen mit einem säurebindenden Mittel langsam zum Säuredihalogenid zugegeben, damit dieses immer im Überschuß vorhanden ist.

Es ist jedoch auch der Fall möglich, daß das Molekulargewicht des Polyäthers oder Polyesters zu niedrig ist. In diesem Fall setzt man bei der Herstellung des saurehalogenidendgruppenmodifizierten Polyäthers oder Polyesters einen Unterschluß, d. h. weniger als 2 Mol (aber mehr als 1 Mol) Dicarbonsäurehalogenid pro Mol Polyäther oder Polyester ein, um eine Kettenverlängerung zu erzielen.

Der zweite Reaktionsschritt erfolgt im gleichen Gefäß. Das Oligoamid wird zusammen mit einem säurebindenden Mittel zum saurehalogenidmodifizierten Polyäther oder Polyester zugegeben.

Wenn man in Lösungsmitteln arbeitet, kann in den meisten Fällen das entstandene Salz durch Druckfiltration aus der viskosen Lösung entfernt und das Blockcopolymerisat direkt ver- sponnen oder ausgefällt werden.

1595669

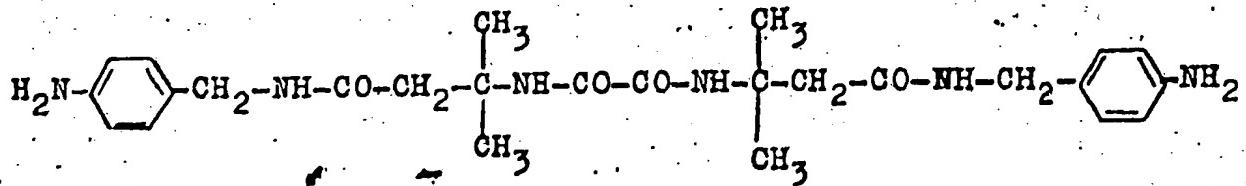
Die Eigenschaften der Elastomerprodukte können durch entsprechende Wahl der Komponenten und durch Variation der Einsatzkonzentrationen in weiten Grenzen modifiziert werden. So können die Erweichungspunkte zwischen Raumtemperatur und ca. 300°C, die Reißdehnungen zwischen wenigen Prozenten und etwa 1500 %, die Löslichkeiten zwischen gut löslich bis völlig unlöslich variiert werden.

Die Produkte dienen z. B. zur Herstellung von elastischen thermofixierbaren Fäden, Fasern, Folien, zur Herstellung elastischer Formkörper, als Lackröhstoffe, Klebstoffe und Verdickungsmittel.

Die in den folgenden Beispielen genannten Teile sind Gewichtsteile, die im Zusammenhang mit Lösungen genannten Prozente Gewichtsprozente. Die Spinnlösungen und Fällbäder besitzen jeweils Raumtemperatur.

Beispiel 1

19,8 Teile eines Mischpolyesters aus Adipinsäure, Aethylenglykol und Diäthylenglykol ($\approx 1 : 1$) mit einem Hydroxylgruppengehalt von 1,61 % und einer Säurezahl < 1,5 werden in 100 Teilen N-Methylpyrrolidon gelöst und zur Entfernung niedrigsiedender Anteile und von Wasser 20 Teile abdestilliert. Nach Zusatz von 1,82 Teilen Triäthylamin wird die Lösung innerhalb von 20 Minuten unter Eiskühlung zu einer Lösung von 8,6 Teilen Sebacinylchlorid in 30 Teilen Chlorbenzol zudosiert. Man lässt den Reaktionsansatz 4 Stunden bei Raumtemperatur stehen und gibt dann wiederum innerhalb 20 Minuten und unter Eiskühlung eine Lösung aus 13,41 Teilen N,N'-Oxalyl-bis-(β -amino-isovaleriansäure-(4-aminobenzyl)-amid]₇,



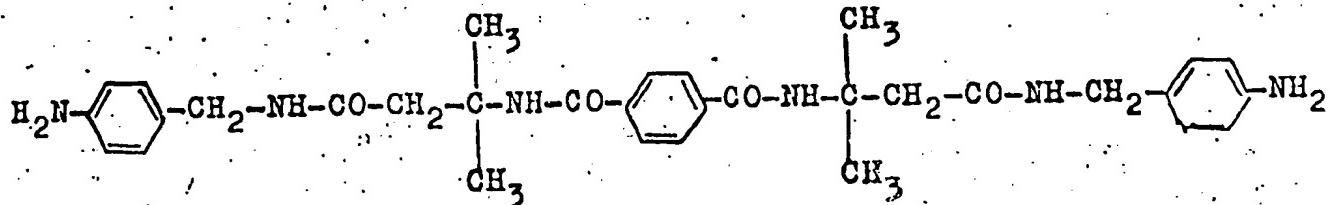
(erhalten aus 1 Mol N,N'-Oxalyl-bis-(4,4-dimethyl-azetidin-

009831/1614

-2-on) und 2 Mol. 4-Aminobenzylamin, aus Dimethylformamid: Fp. 263°C) 6 Teilen Triäthylamin und 100 Teilen N-Methylpyrrolidon zu. Nach einigen Stunden Nachreaktion bei Raumtemperatur wird das ausgefallene Triäthylaminhydrochlorid durch Druckfiltration aus der viskosen Lösung entfernt, das Chlorbenzol bei niederen Temperaturen am Vakuum abgezogen und das Produkt mit Wasser gefällt oder gleich aus dieser Lösung versponnen. Man erhält 39 Teile eines Elastomerproduktes mit einem Oligoamidanteil von ca. 34 %, einer relativen Viskosität $\eta_{rel}=2,1$ (gemessen an einer Lösung von 1 g Substanz in 100 ml o-Chlorphänol bei 20°C) und einem Erweichungspunkt von ca. 160°C. Aus 50 %iger Dimethylformamidlösung in Wasser versponnene Fäden besitzen eine Reißdehnung von 500 % und eine Soforterholung (bei 100 % Dehnung) von 80 %.

Beispiel 2

17,6 Teile eines Mischpolyesters aus Adipinsäure, Äthylenglykol und Diäthylenglykol ($\approx 1 : 1$) mit einem Hydroxylgruppengehalt von 1,61 % und einer Säurezahl < 1,5 werden in 120 Teilen N-Methylpyrrolidon gelöst und zur Entfernung niedrigsiedender Anteile und von Wasser 20 Teile abdestilliert. Nach Zusatz von 1,62 Teilen Triäthylamin wird die Lösung innerhalb 30 Minuten bei 20°C zu einer Lösung von 7,31 Teilen Terephthaloylchlorid in 65 Teilen Chlorbenzol zugegeben. Der Reaktionsansatz wird 10 h auf 40°C erwärmt. Anschließend gibt man innerhalb 30 Minuten bei 20°C eine Lösung aus 16,04 Teilen N,N'-Terephthaloyl-bis-(β -amino-isovaleriansäure-(4-aminobenzyl)-amid]



BAD ORIGINAL

(erhalten aus 1 Mol N,N'-Terephthaloyl-bis-(4,4-di-methyl-azetidin-2-on) und 2 Mol 4-Aminobenzylamin; aus Dimethylformamid: Fp. 223°C), 6,5 Teilen Triäthylamin und 120 Teilen N-Methylpyrrolidon zu. Der Ansatz wird zur Beendigung der Reaktion 5 h auf 40°C erwärmt, zur Entfernung des Triäthylaminhydrochlorids warm druckfiltriert und nach Entfernung des Chlorbenzols in Wasser versponnen oder mit Wasser ausgefällt. Man erhält in praktisch quantitativer Ausbeute 38,4 Teile Elastomerprodukt mit einem Oligoamidanteil von ca. 42 %, einer relativen Viskosität η rel.=1,9 (gemessen an einer Lösung von 1 g Substanz in 100 ml o-Chlorphenol bei 20°C) und einem Erweichungspunkt um 190°C. Aus 35 %iger Dimethylsulfoxydlösung in Wasser versponnene Fäden haben eine Reißdehnung von 340 %, eine Soforterholung (bei 100 % Dehnung) von 85 % und eine Reißfestigkeit von 0,5 g/den.

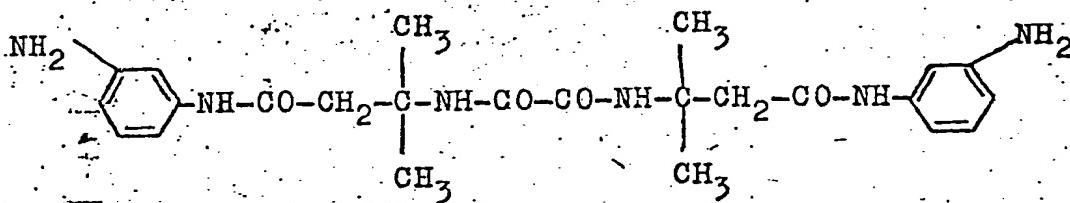
Beispiel 3

20,4 Teile eines Poly-1,2-butylenoxidglykols mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 1020 werden in 90 Teilen N-Methylpyrrolidon gelöst und zur Entfernung leichtflüchtiger Bestandteile und von Wasser 20 Teile abdestilliert. Nach Zusatz von 4,05 Teilen Triäthylamin wird die Lösung innerhalb 20 Minuten unter Eiskühlung zu einer Lösung von 11,0 Teilen Sebacinylchlorid in 35 Teilen Chlorbenzol zugegeben. Man lässt den Reaktionsansatz 4 Stunden bei Raumtemperatur stehen und gibt dann wiederum innerhalb 20 Minuten und unter Eiskühlung eine Lösung aus 12,91 Teilen N,N'-Oxalyl-bis-(β -amino-isovaleriansäure-(4-aminobenzyl)-amid], 6 Teilen Triäthylamin und 100 Teilen N-Methylpyrrolidon zu. Nach einigen Stunden bei Raumtemperatur wird die viskose Lösung durch Druckfiltration geklärt, das Chlorbenzol am Vakuum abgezogen und das Polymere mit Wasser gefällt. Man erhält 40,5 Teile Elastomeres mit einem Oligoamidanteil von 31,5 %, einer relativen Viskosität η rel = 2,1 (gemessen an einer Lösung von 1 g Substanz in 100 ml o-Chlorphenol bei 20°C) und einem Erweichungspunkt von ca. 175°C. Aus 42,5 %iger Dimethylformamidlösung in Wasser versponnene Fäden besitzen eine Reißdehnung von 450 % und eine Soforterholung (bei 100 % Dehnung) von 85 %. BAD ORIGINAL

1595669

Beispiel 4

24,24 Teile eines Poly-1,2-butylenoxidglykols mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 2020 werden in 90 Teilen N-Methylpyrrolidon gelöst. Zur Entfernung geringer Mengen Feuchtigkeit werden 20 Teile Lösungsmittel abdestilliert. Nach Zusatz von 2,43 Teilen Triäthylamin wird die Lösung innerhalb 20 Minuten unter Eiskühlung zu einer Lösung von 8,8 Teilen Sebacinylchlorid in 35 Teilen Chlorbenzol zugegeben. Der Ansatz bleibt 4 h bei Raumtemperatur stehen. Anschließend wird innerhalb von 20 Minuten bei $10 - 15^{\circ}\text{C}$ eine Lösung aus 11,24 Teilen N,N'-Oxalyl-bis-[β -amino-isovaleriansäure-(m-aminoanilid)],



(erhalten aus 1 Mol N,N'-Oxalyl-bis-(4,4-dimethyl-azetidin-2-on) und 2 Mol m-Phenyldiamin; aus Dimethylformamid/Athanol: Fp. 273°C), 6 Teilen Triäthylamin und 100 Teilen N-Methylpyrrolidon zugegeben. Nach einigen Stunden Nachreaktionszeit wird das Triäthylaminhydrochlorid durch Druckfiltration entfernt, das Chlorbenzol am Vakuum abgezogen und das Polymere mit Wasser gefüllt. Man erhält 41 Teile eines Elastomeren mit einem Oligoamidanteil von 27 %, einer relativen Viskosität $\eta_{\text{rel}} = 2,3$ (gemessen an einer Lösung von 1 g Substanz in 100 ml o-Chlorphenol bei 20°C) und einem Erweichungspunkt von etwa 160°C . Aus 45 %iger Dimethylformamidlösung in Wasser versponnene Fäden besitzen eine Reißdehnung von 550 %, eine Soforterholung (bei 100 % Dehnung) von 95 % und eine Reißfestigkeit von 0,6 g/den.

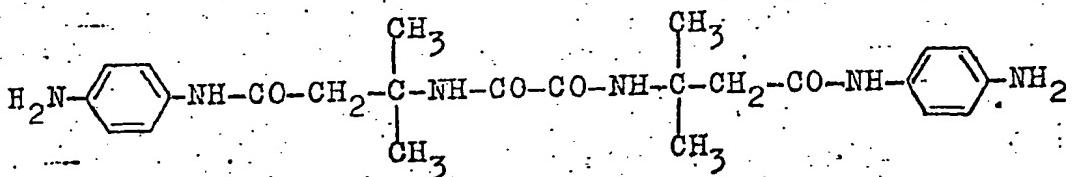
Beispiel 5

BAD ORIGINAL

32,32 Teile eines wasserfreien Poly-1,2-butylenoxidglykols mit einem mittleren Molekulargewicht von 2020 und 3,24 Teile Tri-

1595669

äthylamin werden in 130 Teilen N-Methylpyrrolidon gelöst. Diese Lösung wird unter Eiskühlung innerhalb von 20 Minuten zu einer Lösung von 8,6 Teilen Sebacinsäurechlorid in 30 Teilen Chlorbenzol zugegeben. Nach 4 Stunden bei Raumtemperatur wird eine zweite Lösung, bestehend aus 9,37 Teilen N,N'-Oxalyl-bis-[β -aminoisovaleriansäure-(p-amino-anilid)],



(erhalten aus 1 Mol N,N'-Oxalyl-bis-(4,4-dimethyl-azetidin-2-on) und 2 Mol p-Phenyldiamin; aus Dimethylformamid oder Pyridin: (Fp. 286° C), 4,55 Teilen Triäthylamin und 140 Teilen N-Methylpyrrolidon, ebenfalls unter Kühlung in 20 Minuten zugegeben. Der Ansatz, der schnell viskos wird, wird einige Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach einer Druckfiltration und nach Entfernung des Chlorbenzols wird das Produkt mit Wasser gefällt und im Vakuumtrockenschrank bei 60° C getrocknet. Man erhält 47 Teile eines Elastomeren mit einem Oligoamidgehalt von 19,6 %, einer relativen Viskosität $\eta_{rel} = 2,0$ (gemessen an einer Lösung von 1 g Produkt in 100 ml o-Chlorphenol bei 20° C) und einem Erweichungspunkt um 225° C. Aus 48%iger Dimethylformamidlösung in Wasser versponnene Fäden besitzen eine Reißdehnung von 580 %, eine Soforterholung (bei 100 % Dehnung) von 97 % und eine Reißfestigkeit von 0,4 g/den.

Beispiel 6

26,25 Teile eines Polypropylenoxidglykols mit einem mittleren Molekulargewicht von 1250 werden in 120 Teilen N-Methylpyrrolidon gelöst. Zur Entfernung leichtflüchtiger Anteile werden 20 Teile der Lösung abdestilliert. Nach Zugabe von 4,9 Teilen absolutem Triäthylamin wird die Lösung innerhalb 20 Minuten unter Eiskühlung zu einer Lösung von 12 Teilen Sebacinylchlorid in 40 Teilen Chlorbenzol zugegeben. Nach 4 Stunden

009831/1614

1595669

- 14 -

Stehen bei Raumtemperatur gibt man innerhalb 20 Minuten und unter Eiskühlung eine Lösung aus 11,7 Teilen N,N'-Oxalyl-bis- β -aminoisovaleriansäure-(p-aminoanilid)7, 6 Teilen Triäthylamin und 220 Teile N-Methylpyrrolidon zu. Nach mehreren Stunden Nachreaktion bei Raumtemperatur wird das Triäthylaminhydrochlorid durch Druckfiltration aus der viskosen Lösung entfernt, das Chlorbenzol abgezogen und das Elastomere mit Wasser gefällt, ausgewaschen und getrocknet. Man erhält 45 Teile Elastomerprodukt mit einem Oligoamidanteil von 25,6 %, einer relativen Viskosität $\eta_{rel} = 1,9$ (gemessen an einer Lösung von 1 g Substanz in 100 ml o-Chlorphenol bei 20° C) und einem Erweichungspunkt von ca. 230° C. Aus 46 %iger Dimethylformamidlösung in Wasser versponnene Fäden zeigen eine Reißdehnung von 300 % und eine Soforterholung (bei 100 % Dehnung) von 90 %.

Beispiel 7

27,36 Teile eines Mischpolyäthers aus Tetrahydrofuran und Äthylenoxid im Verhältnis 1 : 1 mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 910 werden in 120 Teilen N-Methylpyrrolidon gelöst. Zur Entfernung von Feuchtigkeit werden 20 Teile abdestilliert. Nach Zusatz von 7 Teilen absolutem Triäthylamin wird diese Lösung innerhalb 20 Minuten unter Eiskühlung zu einer kalten Lösung von 12,65 Teilen Sebacätylchlorid in 30 Teilen N-Methylpyrrolidon zugetropft. Nach 4 Stunden bei Raumtemperatur wird eine zweite Lösung, bestehend aus 7,5 Teilen N,N'-Oxalyl-bis- β -amino-isovaleriansäure-(p-aminoanilid)7, 4 Teilen Triäthylamin und 150 Teilen N-Methylpyrrolidon unter den gleichen Bedingungen zugegeben. Der Ansatz bleibt über Nacht bei Raumtemperatur stehen, anschließend wird das Elastomere mit Wasser gefällt, ausgewaschen und getrocknet. Man erhält 41,5 Teile eines Produktes mit einem Oligoamidanteil von 17,6 %, der relativen Viskosität $\eta_{rel} = 1,7$ (gemessen an einer Lösung von 1 g Polymer in 100 ml o-Chlorphenol bei 20° C) und einem Erweichungspunkt von ungefähr 220° C.

BAD ORIGINAL

009831/1614

Beispiel 8

31,5 Teile eines Mischpolyäthers aus Tetrahydrofuran und Propylenoxid im Verhältnis 1 : 1 mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 1260 werden in 140 Teilen N-Methylpyrrolidon gelöst. 30 Teile Lösungsmittel werden zur Entfernung von Feuchtigkeit abdestilliert. Nach Zusatz von 5,82 Teilen Triäthylamin wird diese Lösung unter Eiskühlung innerhalb 20 Minuten zu einer Lösung von 11,85 Teilen Sebacynlchlorid in 40 Teilen N-Methylpyrrolidon zugetropft. Nach 4 Stunden bei Raumtemperatur wird eine zweite Lösung, bestehend aus 8,43 Teilen N,N'-Oxalyl-bis-β-aminovaleriansäure-(p-aminoanilid), 4,55 Teilen Triäthylamin und 160 Teilen N-Methylpyrrolidon unter den gleichen Bedingungen zugegeben. Nach mehreren Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur wird die viskose Lösung druckfiltriert, das Elastomere mit Wasser gefällt, gewaschen und getrocknet. Man erhält 46 Teile eines Elastomerproduktes mit einem Oligoämidanteil von ca. 18 %, der relativen Viskosität $\eta_{rel} = 1,6$ (gemessen an der Lösung von 1 g Produkt in 100 ml e-Chlorphenol bei 20° C) und einem Erweichungspunkt von ca. 230° C.

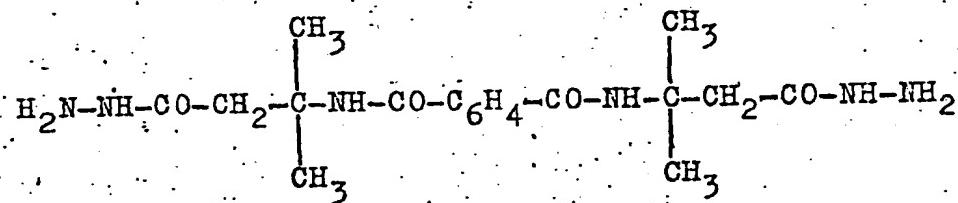
Beispiel 9

25,33 Teile eines Mischpolyäthers aus Tetrahydrofuran und Epichlorhydrin mit einem Chlorgehalt von 17,1 % und einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 1490 werden in 110 Teilen N-Methylpyrrolidon gelöst. 20 Teile Lösungsmittel werden abdestilliert. Nach Zusatz von 3,78 Teilen abs. Triäthylamin tropft man diese Lösung innerhalb 20 Minuten unter Eiskühlung zu einer Lösung von 9,47 Teilen Sebacynlchlorid in 30 Teilen Chlorbenzol. Man hält die Temperatur 6 h unter 50° C und gibt dann in 20 Minuten eine zweite Lösung aus 8,9 Teilen N,N'-Oxalyl-bis-β-aminovaleriansäure-(p-aminoanilid), 5,1 Teilen Triäthylamin und 170 Teilen N-Methylpyrrolidon zu. Der Ansatz wird 10 Stunden unter + 10° C gehalten und anschließend druckfiltriert. Bei möglichst niedriger Temperatur wird am Hochvakuum ein geringer Überschuß Triäthylamin und die Hauptmenge des Chlorbenzols abdestilliert. Das Produkt

wird mit Wasser gefällt, gewaschen und getrocknet. Man erhält 39,5 Teile eines Elastomeren mit einem Oligoamidanteil von 22 %, einem Chlorgehalt von 10,5 %, einer relativen Viskosität von 1,7 (gemessen an der Lösung von 1 g Substanz in 100 ml o-Chlorphenol bei 20° C) und einem Erweichungspunkt von ca. 220° C.

Beispiel 10

17,34 Teile eines Poly-1,2-butylenoxidglykols mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 2020 werden in 90 Teilen N-Methylpyrrolidon gelöst. 20 Teile des Lösungsmittels werden zur Entfernung von Feuchtigkeit am Vakuum abdestilliert. Nach Zusatz von 3,44 Teilen absoluten Triäthylamins wird diese Lösung innerhalb 20 Minuten unter Eiskühlung zu einer Lösung von 11,0 Teilen Sebacinylchlorid in 35 Teilen wasserfreien Chlorbenzols zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 4 Stunden bei Raumtemperatur wird innerhalb 20 Minuten und unter Eiskühlung eine zweite Lösung, bestehend aus 11,38 Teilen N,N'-Terephthaloyl-bis-(β-aminoo-isovaleriansäurehydrazid)



(erhalten aus N,N'-Terephthaloyl-bis-(4,4-dimethyl-azetidin-2-on) und Hydrazinhydrat im Überschuß; aus Wasser: Fp. 263° C), 6,6 Teilen Triäthylamin und 100 Teilen N-Methylpyrrolidon, zugegeben. Der Ansatz bleibt über Nacht bei Raumtemperatur stehen, wird anschließend druckfiltriert und nach Entfernung des Chlorbenzols in Wasser gefällt. Das farblose, gummiartige Produkt wird gut mit Wasser ausgewaschen und schließlich bei 60° C im Vakuumschrank getrocknet. Man erhält 34 Teile Elastomerprodukt mit einem Oligoamidgehalt von ca. 31 %, einer relativiven Viskosität rel = 2,3 (gemessen an einer Lösung von 1 g Substanz in 100 ml o-Chlorphenol bei 20° C) und einem Erweichungspunkt um 200° C. Aus 50 %iger Dimethylformamidlösung in

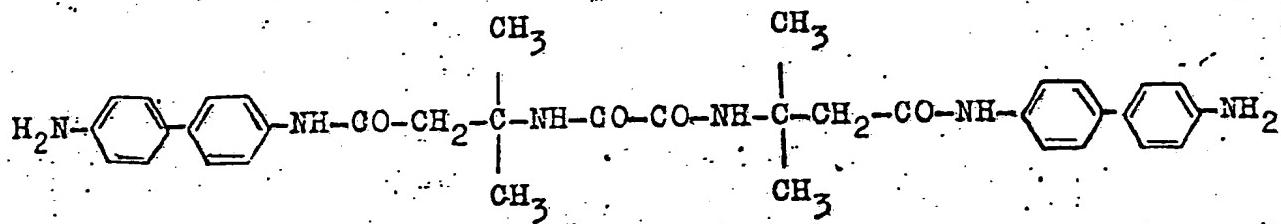
009831/1614

1595669

Wasser versponnene Fäden haben eine Reißdehnung von 400 %, eine Soforterholung (bei 100 % Dehnung) von 80 % und eine Reißfestigkeit von 0,45 g/den.

Beispiel 11

32,8 Teile eines Mischpolyesters aus Adipinsäure und Äthylenglykol/ Propylen-1,2-glykol 1:1 mit einem Hydroxylgruppengehalt von 1,77% und einer Säurezahl von 1,5 werden in 120 Teilen N-Methyl-pyrrolidon gelöst. Aus dieser Lösung werden 20 Teile Lösungsmittel abdestilliert, anschließend 3,44 Teile absolutes Triäthylamin zugesetzt und die erkaltete Gesamtlösung innerhalb 20 Minuten unter Eiskühlung in 8,6 Teile vorgelegtes Sebacinsäurechlorid eingetropft. Nach 4 Stunden Reaktionszeit bei 10 - 15° C wird innerhalb 20 Minuten und unter Eiskühlung eine zweite Lösung aus 11,79 Teilen N,N'-Oxalyl-bis- β -amino-isovaleriansäure-4-(4'-amino-diphenyl)-amid



(erhalten aus N,N'-Oxalyl-bis-(4,4,-dimethyl-azetidin-2-on) und 2 oder mehr Mol Benzidin; aus Pyridin: Fp. 317° C), 170 Teilen wasserfreien N-Methylpyrrolidons und 4,55 Teilen absoluten Triäthylamins zugegeben. Nach 10 Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur wird nach einer Druckfiltration der viskosen Lösung das Produkt mit Wasser ausgefällt, gewaschen und getrocknet. Man erhält 46 Teile eines Elastomerproduktes mit einer relativen Viskosität $\eta_{rel} = 1,8$ (gemessen an einer Lösung von 1 g Produkt in 100 ml o-Chlorphenol bei 20° C) und einem Erweichungspunkt von ca. 230° C.

BAD ORIGINAL

009831/1614

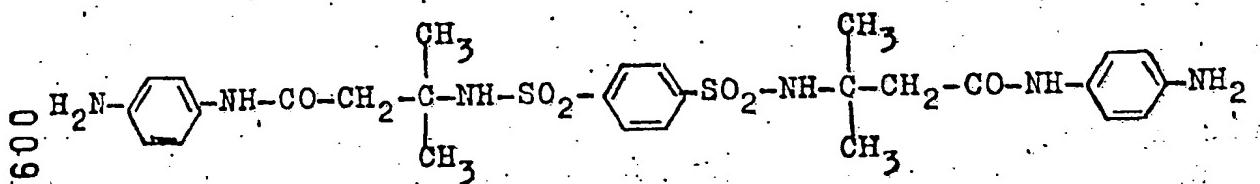
1595669

Beispiel 12

Eine Lösung aus 40 Teilen wasserfreiem Polypropylenoxidglykol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 4000, 2,33 Teilen absolutem Triäthylamin und 140 Teilen N-Methylpyrrolidon wird bei 15° C innerhalb 30 Minuten zu 7 Teilen Sebacinylchlorid zugetropft. Nach 4 Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur wird eine Lösung aus 9,31 Teilen N,N'-Oxalyl-bis- β -aminoisovaleriansäure-4-(4'aminodiphenyl)-amid γ , 4 Teilen Triäthylamin und 160 Teilen N-Methylpyrrolidon innerhalb 20 Minuten zugegeben. Nach 30 Stunden bei Raumtemperatur wird das Elastomere mit Wasser gefällt, ausgewaschen und getrocknet. Man erhält 52 Teile eines Elastomeren mit der relativen Viskosität $\eta_{rel} = 1,9$. (gemessen an der Lösung von 1 g Produkt in 100 ml o-Chlorphenol bei 20° C) und einem Erweichungspunkt von ca. 230° C.

Beispiel 13

Eine wasserfreie Lösung aus 25,55 Teilen eines Polypropylenoxidglykols mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 2100, 3 Teilen Triäthylamin und 100 Teilen N-Methylpyrrolidon wird unter Eiskühlung innerhalb 20 Minuten zu einer Lösung von 8,6 Teilen Sebacinylchlorid in 30 Teilen absolutem Dioxan zugetropft. Nach 4 Stunden wird bei Temperaturen zwischen + 5 und + 15° C eine zweite Lösung, bestehend aus 5,62 Teilen N,N'-Oxalyl-bis- β -aminovaleriansäure-(p-amino-anilid) γ , 3,63 Teilen N,N'-Benzol-1,4-disulfonyl-bis- β -amino-isovaleriansäure-(p-amino-anilid) γ .



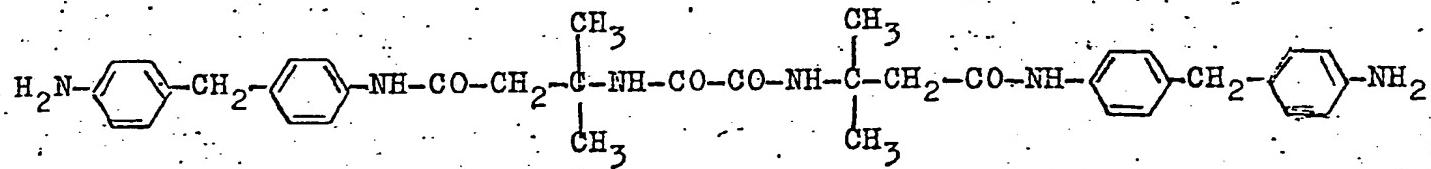
(erhalten aus N,N'-Benzol-1,4-disulfonyl-bis-4,4-dimethyl-azetidin-2-on γ und 2 Mol p-Phenyldiamin; aus Dimethylformamid/Methanol: Fp. 259° C), 4,55 Teilen Triäthylamin und 180 Teilen N-Methylpyrrolidon innerhalb 30 Minuten zugegeben. Man führt den Ansatz etwa 20 Stunden lang bei Raumtemperatur und fällt oder ver-

1595669

spinnt, gegebenenfalls nach einer Druckfiltration, das Elastomere in Wasser. Man erhält 39,5 Teile eines Elastomeren mit einem Oligoamidanteil von etwa 23 %, einem Erweichungspunkt um 200°C und einer relativen Viskosität $\eta_{\text{rel}} = 2,4$ (gemessen an der Lösung von 1g Elastomeren in 100 ml o-Chlorphenol bei 20°C). Aus 40 %iger Dimethylformamidlösung in Wasser versponnene Fäden zeigen eine Reißdehnung von 1100 % und eine Soforterholung (bei 100 % Dehnung) von 90 %.

Beispiel 14

Wie im vorhergehenden Beispiel wird ein mit endständigen Säurechloridgruppen modifizierter Polyäther hergestellt, indem man unter Kühlung innerhalb 20 Minuten eine wasserfreie Lösung aus 29,48 Teilen eines Polypropylenoxidglykols (MG≈ 2100), 3,64 Teilen Triäthylamin und 130 Teilen N-Methylpyrrolidon zu einer Lösung von 8,6 Teilen Sebacinylchlorid in 30 Teilen abs. Dioxan zutropft. Die zweite Lösung besteht aus 9,73 Teilen N,N'-Oxalyl-bis-{β-amino-isovaleriansäure- $\langle 4-(4'\text{-amino-benzyl})-\text{anilid} \rangle$ }:

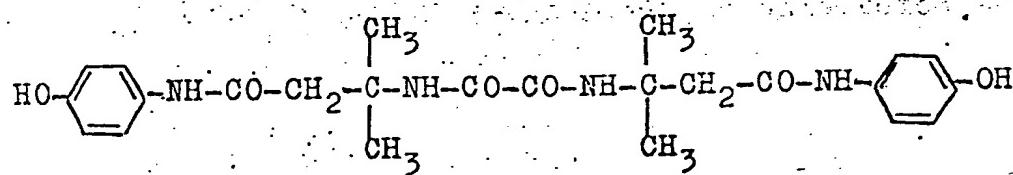


(erhalten aus N,N'-Oxalyl-bis- $\langle 4,4\text{-dimethyl-azetidin-2-on} \rangle$ und mehr als 2 Mol 4,4'-Diaminodiphenylmethan; aus Acetonitril: Fp. 238°C), 4 Teilen Triäthylamin und 120 Teilen N-Methylpyrrolidon. Man erhält 44 Teile eines Elastomeren mit einem Oligoamidanteil von 22 %, einem Erweichungspunkt um 190°C und einer relativen Viskosität $\eta_{\text{rel}} = 1,8$ (gemessen an der Lösung von 1 g Substanz in 100 ml o-Chlorphenol bei 20°C). Aus 50 %iger Dimethylformamidlösung in Wasser versponnene Fäden zeigen eine Reißdehnung von 480 % und eine Soforterholung (bei 100 % Dehnung) von 90 %.

Beispiel 15

90

Eine wasserfreie Lösung aus 29,4 Teilen eines Poly-1,2-butylen-oxidglykols mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 2100, 3,6 Teilen Triäthylamin und 110 Teilen N-Methylpyrrolidon wird unter Eiskühlung innerhalb 20 Minuten zu einer Lösung aus 9,56 Teilen Sebacinylchlorid in 30 Teilen Chlorbenzol zugetropft, und der Ansatz 4 Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen. Anschließend wird unter den gleichen Bedingungen eine zweite Lösung, bestehend aus 6,56 Teilen N,N'-Oxalyl-bis[β-aminoisovaleriansäure-(p-aminoanilid)], 3,29 Teilen N,N'-Oxalyl-bis-[β-amino-isovaleriansäure-(p-hydroxyanilid)],



(erhalten aus N,N'-Oxalyl-bis-[4,4-dimethyl-azetidin-2-on] und 2 Mol p-Aminophenol; aus Methanol: Fp. 247° C), 5 Teilen Triäthylamin und 180 Teilen N-Methylpyrrolidon zugegeben. Nach etwa 20 Stunden wird die viskose Lösung druckfiltriert, das Chlorbenzol entfernt und das Elastomere gefällt. Man erhält 44 Teile eines Blockcopolymeren mit einem Oligoamidanteil von etwa 22 %, einem Erweichungspunkt von 210° C und einer relativen Viskosität $\eta_{\text{rel}} = 1,6$ (gemessen an der Lösung von 1 g. Substanz in 100 ml o-Chlorphenol bei 20° C).

Beispiel 16

Zu einer Lösung von 10 Teilen Sebacinsäurechlorid in 20 Teilen Diöxan gibt man innerhalb 20 Minuten bei Temperaturen zwischen 0 und +5° C eine wasserfreie Lösung aus 29,4 Teilen eines Poly-1,2-butylenoxidglykols (MG≈ 2100) 2,53 Teilen Pyridin und 110 Teilen Dimethylformamid und hält den Ansatz 4 Stunden in diesem Temperaturbereich. Anschließend gibt man innerhalb 20 Minuten unter Beibehaltung der Kühlung eine Lösung aus 5,15 Teilen

009831/1614

BAD ORIGINAL

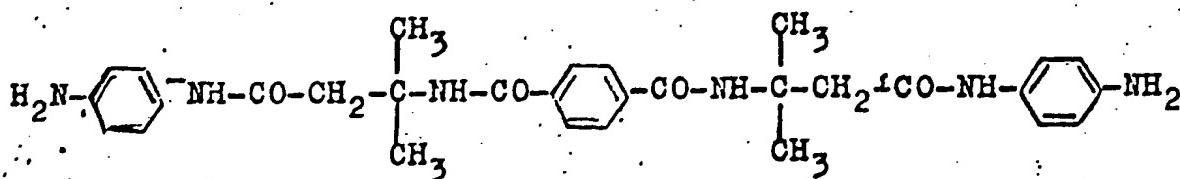
1595669

94

- 24 -
 N,N'-Oxalyl-bis-[β-aminoisovaleriansäure-(p-amino-anilid)]₇,
 5,15 Teilen N,N'-Oxalyl-bis-[β-aminoisovaleriansäure-(m-amino-
 anilid)]₇, 4 Teilen Pyridin und 200 Teilen Dimethylformamid zu.
 Man erhält eine klare Lösung, die schnell viskoser wird.
 Man läßt den Ansatz bei Raumtemperatur über Nacht stehen und fällt
 dann das Elastomere mit Wasser. Man erhält 45 Teile eines
 Elastomeren mit einem Oligoamidanteil von etwa 22,5 %, einem
 Erweichungspunkt um 180° C und einer relativen Viskosität
 $\eta_{\text{rel}} = 1,5$ (gemessen an der Lösung von 1 g Produkt in 100 ml
 o-Chlorphenol bei 20° C). Im System N-Methylpyrrolidon/Tri-
 äthylamin erhält man ein Produkt mit einer relativen Viskosität
 $\eta_{\text{rel}} = 1,9$. Aus 50 %iger Dimethylformamid-Lösung in Wasser
 versponnene Fäden dieses Produktes besitzen eine Reißdehnung
 von 420 % und eine Soforterholung (bei 100 % Dehnung) von 90 %.

Beispiel 17

19,8 Teile eines Mischpolyesters aus Adipinsäure, Äthylengly-
 kol und Diäthylenglykol mit einem Hydroxylgruppengehalt von
 1,61 % und einer Säurezahl < 1,5 und 11,34 Teile eines Mischpoly-
 äthers aus Tetrahydrofuran und Propylenoxid im Verhältnis
 1 : 1 mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 1260
 werden in 130 Teilen N-Methylpyrrolidon gelöst und 20 Teile
 Lösungsmittel zur Entfernung von Feuchtigkeit abdestilliert.
 Nach Zusatz von 4,55 Teilen absolutem Triäthylamins wird diese
 Lösung innerhalb 20 Minuten unter Eiskühlung zu einer Lösung von
 10 Teilen Sebacynlchlorid in 35 Teilen absolutem Tetrahydro-
 furan zugetropft. Der Ansatz wird 4 Stunden bei Raumtemperatur
 gerührt; anschließend wird unter den gleichen Bedingungen eine
 Lösung aus 9,8 Teilen N,N'-Terephthaloyl-bis-[β-amino-isovale-
 riansäure-(p-amino-anilid)]₇:



009831/1614

BAD ORIGINAL

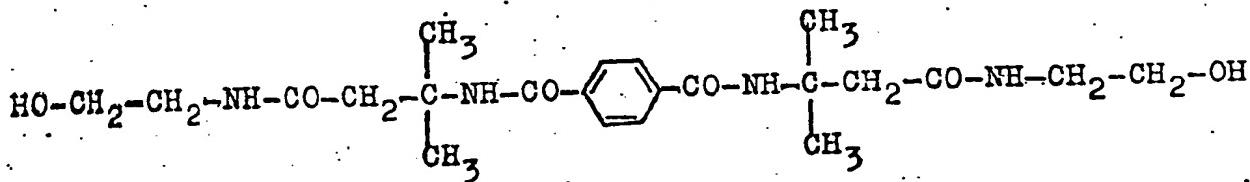
1595669

89

(erhalten aus 1 Mol N,N'-Terephthaloyl-bis-(4,4-dimethyl-azetidin-2-on) und 2 Mol p-Phenyldiamin; aus Dimethylformamid/Methanol: Fp. 297° C), 170 Teilen wasserfreien N-Methylpyrrolidons und 4,55 Teilen abs. Triäthylamins zugegeben. Nach einigen Stunden wird die viskose Lösung druckfiltriert und das Produkt mit Wasser gefällt, ausgewaschen und getrocknet. Man erhält 47 Teile Elastomerprodukt mit einem Oligoamidanteil von 21 %, einem Erweichungspunkt von ca. 220° C und einer relativen Viskosität $\eta_{rel} = 1,9$ (gemessen an einer Lösung von 1 g Produkt in 100 ml o-Chlorphenol bei 20° C).

Beispiel 18

Wie in den vorhergehenden Beispielen wird ein mit endständigen Säurechloridgruppen modifizierter Polyäther hergestellt, indem man unter Eiskühlung innerhalb 20 Minuten eine wasserfreie Lösung aus 34,65 Teilen Poly-1,2-butylenoxidglykol (MG 2100), 130 Teilen N-Methylpyrrolidon -(2) und 4 Teilen Triäthylamin zu einer Lösung von 10,4 Teilen Sebacynlchlorid in 35 Teilen Chlorbenzol zugibt. Die zweite Lösung besteht aus 8,07 Teilen N,N'-Oxalyl-bis-[β -aminoisovaleriansäure-4(4'-aminodiphenyl)-amid], 2,93 Teilen N,N'-Terephthaloyl-bis-[β -amino-isovaleriansäure-(β -hydroxyäthylamid)].

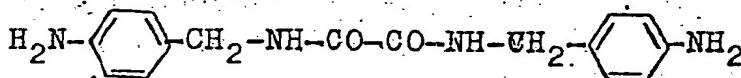
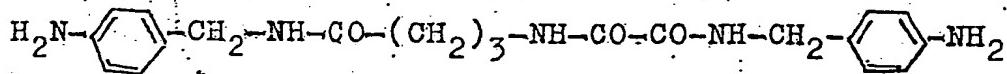
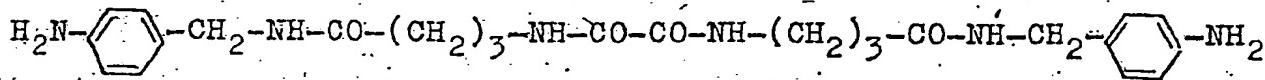


(erhalten aus N,N'-Terephthaloyl-bis-(4,4-dimethyl-azetidin-2-on) und 2 Mol Äthanolamin; aus Wasser Fp. 209° C, 120 Teilen N-Methylpyrrolidone-(2) und 5 Teilen Triäthylamin. Man erhält 51,5 Teile eines Elastomeren mit einem Oligoamidanteil von etwa 21 %, einem Erweichungspunkt um 220° C und einer relativen Viskosität $\eta_{rel} = 1,8$ (gemessen an einer Lösung von 1 g Substanz in 100 ml o-Chlorphenol bei 20° C)).

Beispiel 19

93

Es wird ein mit endständigen Säurechloridgruppen modifizierter Polyäther hergestellt, indem man bei + 10° C innerhalb 20 Minuten eine wasserfreie Lösung aus 31,05 Teilen Poly-1,2-butyleneoxidglykol (MG ~ 2100), 3,54 Teilen Triäthylamin und 100 Teilen N-Methylpyrrolidon-(2) zu 11 Teilen Sebacynlchlorid zugeibt. Die Mischung wird 4 Stunden auf 40° C erwärmt. Anschließend gibt man bei + 10° C eine wasserfreie Lösung aus 130 Teilen N-Methylpyrrolidon-(2), 5,6 Teilen Triäthylamin und 9 Teilen Umsetzungsprodukt aus N,N'-Oxalyl-bis-pyrrolidon-(2) und p-Aminobenzylamin hinzu. Dieses Umsetzungsprodukt, erhalten aus 1 Mol N,N'-Oxalyl-bis-pyrrolidon-(2) und 2 Mol p-Aminobenzylamin in Dimethylformamid bei Raumtemperatur, ist ein Gemisch der drei folgenden Diaminoamide:



Das Gemisch enthält 18,6 % Gesamtstickstoff und 7,78 % basischen Stickstoff; es hat ein durchschnittliches Molekulargewicht von 360 und einen Festpunkt von 166 - 169° C.

Nach einer Reaktionszeit von 20 Stunden bei Raumtemperatur oder von 5 Stunden bei 50° C wird die viskose Lösung druckfiltriert, das Elastomere mit Wasser gefällt und getrocknet. Man erhält 47 Teile Polymerprodukt mit einem Oligoamidanteil von ca. 19 %, einem Erweichungspunkt von etwa 240° C und einer relativen Viskosität $\eta_{\text{rel}} = 2,1$ (gemessen an einer Lösung von 1 g Produkt in 100 ml o-Chlorphenol bei 20° C). Das Elastomer wird aus N-Methylpyrrolidon naß versponnen.

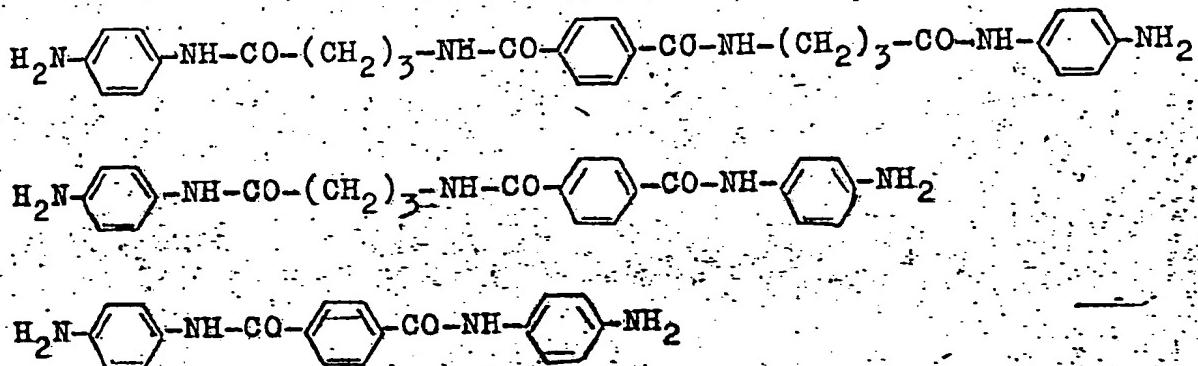
ORIGINAL INSPECTED

009831/1614

Beispiel 20

84

Es wird ein mit endständigen Säurechloridgruppen modifizierter Polyäther hergestellt, indem man bei + 10° C innerhalb 20 Minuten eine wasserfreie Lösung aus 29,4 Teilen Poly-1,2-butylenoxidglykol (MG~2100), 3,24 Teilen Triäthylamin und 80 Teilen N-Methylpyrrolidon-(2) zu 10 Teilen Sebacinylchlorid zugibt. Der Ansatz wird 4 Stunden auf 40° C erwärmt. Anschließend gibt man bei Raumtemperatur eine wasserfreie Lösung aus 200 Teilen N-Methylpyrrolidon-(2), 5,06 Teilen Triäthylamin, 5,15 Teilen N,N'-Oxalyl-bis-[~~N~~-aminoisovaleriansäure-(m-aminoanilid)] und 4,02 Teilen Umsetzungsprodukt aus N,N'-Terephthaloyl-bis-pyrrolidon-(2) und 2 Mol p-Phenyldiamin in Dimethylformamid bei 120° C, ist ein Gemisch der drei folgenden Diaminoamide:



Das Gemisch enthält 16,1 % Gesamtstickstoff, 7,58 % basischen Stickstoff; es hat ein durchschnittliches Molekulargewicht von 370 und einen Zersetzungspunkt von 310 - 315° C. Nach einer Reaktionszeit von 20 Stunden wird das Produkt mit Wasser gefällt, gewaschen und getrocknet. Man erhält 43 Teile Elastomeres, mit einem Oligoamidanteil von ca. 20 %, einem Erweichungspunkt um 260° C und einer relativen Viskosität η_{rel} 1,6 (gemessen an einer Lösung von 1 g Produkt in 100 ml N-Methylpyrrolidon bei 20° C). Das Produkt wird aus N-Methylpyrrolidon naß versponnen.

* und p-Phenyldiamin hinzu. Dieses Umsetzungsprodukt, erhalten aus 1 Mol N,N'-Terephthaloyl-bis-pyrrolidon-(2)

ORIGINAL INSPECTED

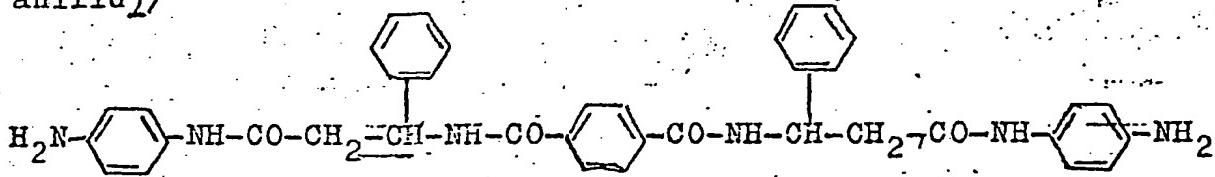
009831/1614

1595669

85

Beispiel 21

Zu 4,78 Teilen Sebacinsäurechlorid wird bei Raumtemperatur innerhalb 30 Minuten eine wasserfreie Lösung aus 18,63 Teilen Poly-1,2-butylenoxidglykol (MG ~ 2100), 70 Teilen N-Methylpyrrolidon-(2) und 2 Teilen Triäthylamin zugetropft. Die Lösung wird 3 Stunden auf 50° C erwärmt. Anschließend wird wieder bei Raumtemperatur eine zweite Lösung, bestehend aus 80 Teilen N-Methylpyrrolidon-(2), 2,5 Teilen Triäthylamin und 5,76 Teilen N,N'-Terephthaloyl-bis-(β-amino-β-phenyl-propionsäure-(p=aminoanilid))⁷



erhalten aus 1 Mol N,N'-Terephthaloyl-bis-(4-phenyl-azetidin-2-on) und 2 Mol p-Phenylendiamin; aus Dimethylformamid/Methanol, Fp. 326° C zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 15 Stunden bei Raumtemperatur wird die viskose Lösung druckfiltriert, das Elastomere mit Wasser gefällt und getrocknet. Man erhält 27 Teile Produkt mit einem Oligoamidanteil von 21 %, einem Erweichungspunkt oberhalb 260° C und einer relativen Viskosität $\eta_{\text{rel}} 1,5$ (gemessen an einer Lösung von 1 g Produkt in 100 ml N-Methyl-pyrrolidon bei 20° C). Das Elastomere kann aus N-Methylpyrrolidon versponnen werden.

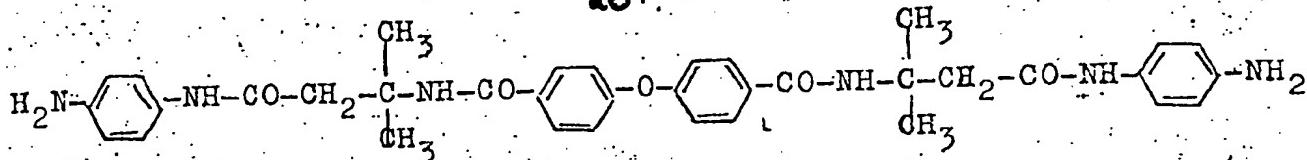
Beispiel 22

Zu 9,56 Teilen Sebacynlchlorid wird bei + 20° C innerhalb 20 Minuten eine wasserfreie Lösung aus 20,2 Teilen Poly-1,2-butylenoxidglykol, 80 Teilen N-Methylpyrrolidon-(2) und 2,2 Teilen Triäthylamin zugetropft. Die Lösung wird 4 Stunden auf 40° C erwärmt. Anschließend wird bei + 20° C eine weitere Lösung zugegeben, bestehend aus 140 Teilen N-Methylpyrrolidon-(2), 6,1 Teilen Triäthylamin, 8 Teilen N,N'-Terephthaloyl-bis-(β-amino-isovaleriansäurehydrazid) und 2,3 Teilen N,N'-(Diphenyläther-4,4'-dicarboyl)-bis-(β-aminoisovaleriansäure-(4-aminoanilid))⁷

ORIGINAL INSPECTED

1595669

96

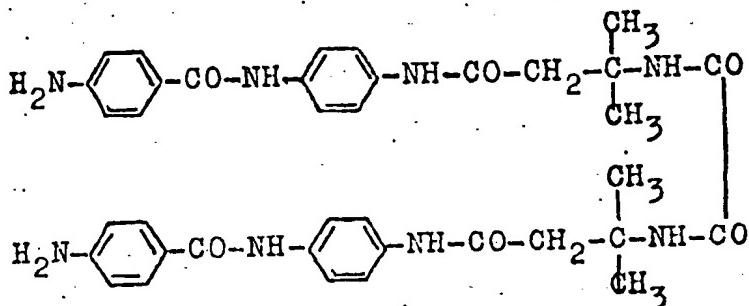


Erhalten aus 1 Mol N,N'-(Diphenyläther-4,4'-dicarboyl)-bis(4,4-dimethyl-azetidin-2-on) (Fp. 160° C) und 2 Mol p-Phenylenediamin; aus Dimethylformamid/Äther: Fp. 250° C.

Nach einer Reaktionszeit von 20 Stunden bei Raumtemperatur wird die viskose Lösung druckfiltriert, das Produkt mit Wasser gefällt, gewaschen und getrocknet. Man erhält 37 Teile Elastomerprodukt mit einem Oligoamidanteil von etwa 29,7 %, einem Erweichungspunkt von ca. 160° C und einer relativen Viskosität η_{rel} 1,9 (gemessen an einer Lösung von 1 g Produkt in 100 ml o-Chlorphenol bei 20° C). Das Elastomere kann aus 47 %iger Dimethylformamidlösung in Wasser versponnen werden.

Beispiel 23

In einem kühkbaren Knetwerk werden 4,26 Teile Azelainsäure-dichlorid vorgelegt. Bei + 5° C wird eine wasserfreie Lösung aus 20,8 Teilen eines Polyesters aus Adipinsäure, Äthylenglykol und Diäthylenglykol (Mol-Verhältnis 1 : 1) mit einem Hydroxylgruppengehalt von 1,62 % und einer Säurezahl von 1,28, 2,2 Teile Triäthylamin und 25 Teile N-Methyl-pyrrolidon-(2) innerhalb 30 Minuten zugegeben. Nach 4 Stunden bei Raumtemperatur werden 6,36 Teile N,N'-Oxalyl-bis-{ β -aminoisovaleriansäure- $\text{N}'\text{--}(4'\text{-aminobenzoyl})\text{-4-amino-anilid}$ }



ORIGINAL INSPECTED

009831/1614

1595669

- 27 -

Fw 5131

erhalten aus 1 Mol N,N'-Oxalyl-bis-(4,4-dimethyl-azetidin-2-on) und 2 Mol N-(4-Aminobenzoyl)-p-phenylen diamin; aus Dimethylformamid/Methanol, Fp. 327° C in fester Form eingeschüttet, eingeknetet und anschließend innerhalb 20 Minuten unter Kühlung 2,53 Teile Triäthylamin zugetropft. Nach sechsständigem Kneten wird das Produkt mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 30 Teile Elastomeres mit einem Oligoamidanteil von 21 %, einem Erweichungspunkt von ca. 270° C und einer relativen Viskosität η rel 2,4 (gemessen an einer Lösung von 1 g Produkt in 100 ml o-Chlorphenol bei 20° C). Aus 33 %iger Dimethylformamidlösung in Wasser versponnene Fäden besitzen eine Bruchdehnung von 700 %, eine Soforterholung (bei 100 % Dehnung) von 95 % und eine Reißfestigkeit von 0,5 g/den.

ORIGINAL INSPECTED

009831/1614

1595669

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von elastomeren, geblockten Polyäther- und Polyesteramiden in Lösung oder in Substanz, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyäther- und/oder Polyesterdicarbon- oder -disulfonsäurehalogenide mit durchschnittlichen Molekulargewichten zwischen 500 und 5000 und Erweichungspunkten unter 60° C, gegebenenfalls im Gemisch mit bis zu 400 Mol %, bezogen auf die Menge der Polyäther- und/oder Polyesterdicarbon- oder -disulfonsäurehalogenide, an einfachen Dicarbonsäurehalogeniden, mit Oligoamiden mit einem Molekulargewicht von mindestens 230, welche endständige, acylierbare Gruppen tragen, in einer Menge zwischen 10 und 50 Gew. %, bezogen auf die Gesamtmenge der Elastomerausgangsstoffe, in Gegenwart säurebindender Substanzen umsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyäther- und Polyesterdicarbon- oder disulfonsäurehalogenide mit durchschnittlichen Molekulargewichten zwischen 500 und 5000 und Erweichungspunkten unter 60° C, die Umsetzungsprodukte von hydroxylendgruppenhaltigen Polyäthern und Polyester mit mehr als 1 Mol. vorzugsweise 2 Mol Dicarbon- oder Disulfonsäurehalogenid, verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyäther- und Polyesterdicarbon- oder disulfonsäurehalogenide mit durchschnittlichen Molekulargewichten zwischen 500 und 5000 und Erweichungspunkten unter 60° C, die Diocarbon- oder Disulfonsäurehalogenide von Copolyäthern, Copolyestern oder Gemischen dieser Produkte verwendet werden.

009831/1614

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Oligoamide mit einem Molekulargewicht von mindestens 230, welche endständige, acylierbare Gruppen tragen, die Umsetzungsprodukte aus N,N'-Acyl-bis-lactamen und bisacylierbaren Verbindungen, deren eine acylierbare Gruppe eine primäre oder sekundäre Aminogruppe ist, verwendet werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Oligoamide mit einem Molekulargewicht von mindestens 230, welche endständige acylierbare Gruppen tragen, die Umsetzungsprodukte aus bisacylierbaren Verbindungen, deren eine acylierbare Gruppe eine primäre oder sekundäre Aminogruppe ist, und N,N'-Acyl-bis-lactamen, welche im Acylrest bereits Amid-, Ester-, Äther- oder Sulfongruppen enthalten, verwendet werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Oligoamide mit einem Molekulargewicht von mindestens 230, welche endständige, acylierbare Gruppen tragen, die Umsetzungsprodukte aus N,N'-Acyl-bis-lactamen mit bisacylierbaren Verbindungen, die außer einer primären oder sekundären Aminogruppe und einer zweiten acylierbaren funktionalen Gruppe noch Amid-, Ester-, Äther- oder Sulfongruppen enthalten, verwendet werden.
7. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel bei der Herstellung der elastomeren, geblockten Polyäther- und Polyesteramide Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Phosphorsäure-tris-dimethylamid ^{Methylenchlorid} gegebenenfalls im Gemisch mit Chlorbenzol, Dioxan oder Pyridin verwendet werden.

BAD ORIGINAL

009831/1814